



IFW

Attorney Docket No. FR-AM 2009 NP

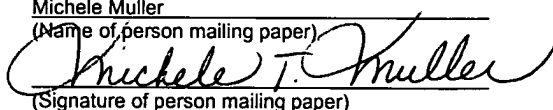
**CERTIFICATE OF MAILING (37 CFR 1.8a)**

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being transmitted therewith) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: February 17, 2009

Michele Muller

(Name of person mailing paper)



(Signature of person mailing paper)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant : CHARLEUX, B. et al.

Group Art Unit: 4131

Serial No.: 10/588,118

Examiner: FINK, B.R.

Filing Date: 08/01/2006

Confirmation No.: 4354

For: METHOD FOR RADICAL EMULSION POLYMERIZATION USING  
HYDROSOLUBLE ALKOXYAMINES

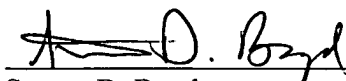
**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Amendment  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Attached hereto is a certified copy of French application No. 04.01150, filed 6 February 2004 to perfect applicants claim to priority under 35 USC 119 made at the time of filing of the present application.

Respectfully submitted,



Steven D. Boyd  
Attorney for the Applicants  
Reg. No. 31,000  
Tel (215) 419-5270  
Customer No.: 31684

Date: February 17, 2009



# d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 JAN. 2009

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>6 FEV 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401150</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>06 FEV. 2004</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX A l'attention de Madame Claude TREUIL	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 2009 - CT/AC		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALEIRE EN EMULSION METTANT EN OEUVRE DES ALCOXYAMINES HYDROSOLUBLES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE <b>6 FEV 2004</b> DEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0401150</b>		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom	TREUIL		
Prénom	CLAUDE		
Cabinet ou Société	ATOFINA		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633		
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92 09 11 PARIS LA DEFENSE cedex	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 77 12		
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87		
Adresse électronique (facultatif)	claudetreuil@atofina.com		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Claude TREUIL Mandataire Européen 06 février 2004		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Procédé de polymérisation radicalaire en émulsion mettant en œuvre des  
alcoxyamines hydrosolubles

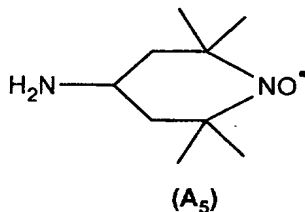
DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de polymérisation d'au moins un monomère  
5 polymérisable par voie radicalaire en émulsion, micro-émulsion ou mini-émulsion.

TECHNIQUE ANTERIEURE

EP 970.973 décrit un procédé de polymérisation d'au moins un monomère  
polymérisable par voie radicalaire en émulsion en présence d'un radical libre stable, tel  
que le 2,2,6,6 tétra méthyl 1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la  
10 marque TEMPO ou l'un de ses dérivés, et d'un agent émulsifiant, la polymérisation  
étant amorcée par un agent amorceur de polymérisation, de préférence hydrosoluble  
choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques, les dérivés azo, les persels,  
notamment les persulfates, les couples redox.

Marestin C., Noël C., Guyot A., Claverie J., Macromolecules, 1998, 31(12), 4041-  
15 4044) décrivent un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en  
émulsion en présence d'un dérivé amino-TEMPO représenté par la formule (A5) ci-  
dessous,



d'un initiateur hydrosoluble de type persulfate et de tensioactifs de type SDS ou SDBS.  
20 Ce procédé conduit à l'obtention de latex stables dont les taux de solides sont de l'ordre  
de 10% et présentent une répartition bimodale de taille de particules. Cependant, même  
à 130°C, on constate que les cinétiques de polymérisation sont très lentes et la  
conversion du styrène atteint péniblement 70% après 55 heures de polymérisation !

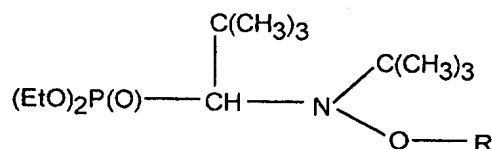
Cao J., He J., Li C. and Yang Y., Polym. J, 2001, 33, 75 décrivent un autre  
25 exemple de polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en émulsion avec plusieurs  
dérivés du TEMPO qui permet d'obtenir des latex stables à 120°C dont la distribution  
des tailles de particules est monomodale.

Néanmoins on constate que l'utilisation de dérivés du TEMPO se limite au contrôle des monomères styréniques.

Dans la littérature, outre des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée dont l'amorçage, mis en œuvre en phase aqueuse, fait appel à des systèmes d'amorçage bi-composants dont l'agent de contrôle est le TEMPO ou l'un de ses dérivés sont également décrits des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée dont l'amorçage fait appel à un dérivé du N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde (SG1) et l'amorceur ou initiateur de polymérisation étant un amorceur hydrosoluble de type persulfate, diazoïque ou peroxyde :

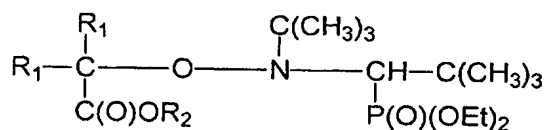
WO 00/49027 décrit un procédé de polymérisation radicalaire de monomères styréniques et acrylates en milieu solvant, masse ou mini-émulsion en présence d'alcoxyamines organosolubles dérivées du SG1 répondant à la formule C ci-dessous.

Alcoxyamines (C)



EXPOSE DE L'INVENTION

Le procédé de polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en mini-émulsion, micro-émulsion ou émulsion selon l'invention est mis en œuvre en présence d'au moins une alcoxyamine hydrosoluble, de préférence de formule (I)



(I)

dans laquelle \* R<sub>1</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,

\* R<sub>2</sub> représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>, NHBu<sub>3</sub><sup>+</sup> (Bu étant l'abréviation de butyle)

Le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et une phase aqueuse liquide, ladite phase organique liquide comprenant de préférence plus de 50% en poids de monomères(s) à polymériser et ladite phase aqueuse comprenant de préférence au moins 50 % en poids d'eau.

5 Le procédé de la présente invention permet d'accéder à des latex de (co)polymères à architectures macromoléculaires contrôlées .

Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, elle pense que les alcoxyamines hydrosolubles de formule (I) jouent à la fois le rôle d'agent amorceur et d'agent émulsifiant dans le procédé selon l'invention ; ainsi, les propriétés  
10 tensioactives des alcoxyamines hydrosolubles de formule (I) permettent de modérer, voire même d'éviter l'emploi d'autres tensioactifs dans ledit procédé d'émulsion, mini-émulsion ou micro-émulsion.

Par alcoxyamine hydrosoluble au sens de la présente invention, on entend toute alcoxyamine dont la solubilité dans la phase aqueuse est d'au moins 1 g/l à 25 °C.

15 L'alcoxyamine peut être introduite dans le milieu de polymérisation à raison de 0,01 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 %, en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme monomère recouvre bien entendu les mélanges de plusieurs  
20 monomères.

Le monomère peut être choisi parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, tels que les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques et oléfiniques, allyliques, etc.

Les monomères considérés peuvent notamment être choisis parmi les  
25 monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' $\alpha$ -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-  
30 hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de

méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la



vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

Il est possible d'ajouter au milieu de polymérisation au moins un agent émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion, étant entendu que ledit agent émulsifiant n'est pas une alcoxyamine au sens de la présente invention. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

L'agent émulsifiant peut être anionique, cationique ou non ionique. L'agent émulsifiant peut être un tensioactif amphotère ou quaternaire ou fluoré. Il peut être choisi parmi les sulfates d'alkyle ou d'aryle, les sulfonates d'alkyle ou d'aryle, les sels d'acide gras, les alcools polyvinyliques, les alcools gras polyéthoxylés. A titre d'exemple, l'agent émulsifiant peut être choisi dans la liste suivante :

- laurylsulfate de sodium,
- dodécylbenzenesulfonate de sodium,
- stéarate de sodium,
- nonylphénolpolyéthoxylé,
- dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,
- lauryl amido bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium.

L'agent émulsifiant peut également être un copolymère amphiphile à blocs ou statistique ou greffé, comme les copolymères du styrène sulfonate de sodium et en particulier le polystyrène-b-poly(styrène sulfonate de sodium).

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1% à 10 % en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Par mini-émulsion, on entend une émulsion dans laquelle la phase organique forme des gouttelettes au diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , généralement allant de 100 à 1.000 nm.

5 L'état de mini-émulsion est en général obtenu grâce à un cisaillement suffisant du milieu et grâce à la présence dans la mini-émulsion d'un polymère hydrophobe et d'un co-solvant.

Le polymère hydrophobe doit être soluble dans la phase organique, présente de préférence une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à  $1.10^{-6}$  g/litre et présente une masse moléculaire moyenne en poids au moins égale à 100.000, par exemple allant de 10 100.000 à 400.000. A titre d'exemple, le polymère hydrophobe peut être le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de butyle.

Le polymère hydrophobe peut être introduit dans l'émulsion à raison de 0,5 à 2 % en poids par rapport au monomère à polymériser.

15 Le co-solvant présente une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à  $1.10^{-6}$  g/litre et est liquide à la température de polymérisation et par exemple présente un enchaînement hydrocarboné d'au moins six atomes de carbone.

Si le co-solvant ne contient pas d'atomes de fluor, l'enchaînement hydrocarboné comprend de préférence au moins 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, le co-solvant peut être :

- 20
- l'hexadécane,
  - le méthacrylate de stéaryle,
  - le méthacrylate de dodécyle,
  - le méthacrylate de perfluorooctyle.

25 Le cisaillement suffisant pour l'obtention de l'état de mini-émulsion peut être réalisé par une agitation vigoureuse par exemple obtenue par ultrason. Une fois l'état de mini-émulsion obtenu, il est généralement possible de diminuer le cisaillement en le ramenant à celui habituel aux émulsions en général tout en conservant l'état de mini-émulsion.

30 Par micro-émulsion, on entend une émulsion telle que définie par exemple dans les publications de Candau, F. Microemulsion polymerization. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences (1997), 335(Polymeric Dispersions: Principles and Applications),

127-140.; de Morgan, John D. Microemulsion polymerization. Recent Research Developments in Macromolecules Research (1998), 3(Pt. 2), 551-592 ; de Capek, Advances in Colloid and Interface Science, 82(1999) 253-273 et 92(2001) 195-233.

L'émulsion, la mini-émulsion ou la micro-émulsion peut être réalisée par mélange sous agitation, à cisaillement plus ou moins élevé, d'une phase aqueuse comprenant :

- de l'eau,
- au moins une alcoxyamine hydrosoluble telle que définie précédemment,
- éventuellement un agent émulsifiant,

et d'une phase organique comprenant :

- le(s) monomère(s),
- un éventuel solvant organique,
- un éventuel co-solvant, notamment dans le cas d'une mini-émulsion.

Les températures de polymérisation dépendent des monomères présents dans le milieu. Ainsi pour initier la polymérisation de méthacrylate à partir des alcoxyamines (I), on préfère une température de polymérisation comprise entre 10 et 80 °C, pour les autres monomères, on choisit une température comprise en général entre 50 °C et 130 °C. Le procédé selon l'invention est mené à une pression suffisante pour éviter l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion (minimisation du passage en phase vapeur des différents constituants).

Le procédé de polymérisation selon l'invention mène à un latex de polymère. Au sein de ce latex, l'ensemble des particules de polymère présente un diamètre moyen inférieur à 2 µm, généralement compris entre 0,01 µm et 1 µm pour l'émulsion, et généralement compris entre 20 et 1.000 nm pour la mini-émulsion.

Les polymères obtenus sont des polymères vivants porteurs de fonctions alcoxyamines. Ils peuvent être eux même réengagés une ou plusieurs fois dans un procédé de polymérisation radicalaire avec les monomères précités pour conduire à des copolymères à blocs.

Le procédé selon l'invention permet donc la préparation de polymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère par le procédé selon l'invention mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible de raccorder à ce premier bloc,



un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs de polybutadiène, ou des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs du type méthacrylate et un ou plusieurs blocs du type acrylate.

En pratique, la réalisation des blocs peut se faire à la suite les uns des autres, dans le même appareillage. Lorsque le premier monomère est consommé de façon à réaliser le premier bloc, il suffit d'introduire le second monomère destiné à la réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption. Bien entendu, suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs, comme la température de l'émulsion, pourra être adaptée.

Bien entendu, il est possible d'accoler autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant en plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

Ainsi, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère à blocs comprenant au moins une étape selon l'invention, menant à un premier bloc vivant, ledit bloc vivant étant ensuite placé en présence d'au moins un autre monomère dont on souhaite constituer un bloc accolé au premier bloc, de façon à former un dibloc vivant, et ainsi de suite, suivant le nombre de blocs que l'on souhaite réaliser.

Ainsi, la présente demande concerne également un procédé de préparation d'un polymère dibloc comprenant une étape de polymérisation d'un premier monomère conformément à l'invention, de façon à obtenir un premier bloc vivant, suivie d'une étape au cours de laquelle le premier bloc vivant est placé en présence d'un second monomère que l'on polymérise de façon à former un second bloc accolé au premier bloc.

La présente demande concerne donc également un procédé de préparation d'un polymère multibloc comprenant une ou plusieurs étapes de polymérisation d'autres monomères en présence du polymère dibloc préparé conformément à ce qui vient d'être dit, de façon à former un troisième bloc accolé au polymère dibloc. Ce procédé de

reprise de bloc peut être répétée le nombre de fois nécessaire pour atteindre le nombre de blocs voulu.

A titre d'exemple, les polymères à blocs suivants peuvent être réalisés :

- 5 polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polystyrènesulfonate,
- polystyrène-b-polyacrylamide,
- polystyrène-b-polyméthacrylamide,
- polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,
- 10 polystyrène-b-polyacrylate de butyle,
- polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 15 polystyrène-b-polyacétate de vinyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
- polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,
- polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 20 polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,
- polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
- polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène,
- polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polyacrylate de perfluorooctyle-b-polystyrène,
- 25 polyacrylate de perfluorooctyle-b-acrylate de behenyle,
- polyacrylate de perfluorooctyle-b-méthacrylate de stéaryle,
- polyacrylate de n-octyle-b-méthacrylate de méthyle,
- polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de butyle-b-polyméthacrylate de
- méthyle,
- 30 polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de méthoxyéthyl-b-polyacrylate de
- méthyle,



polyacide (méth)acrylique-b-polyacrylate de butyle-b-polyacide(méth)acrylique.

Dans le cadre de la présente invention, le terme polymère ou de bloc polymère est à prendre en leur sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères, copolymères, terpolymères et mélanges de polymère. Le terme polymérisation est à  
5 prendre en un sens aussi général.

En fonction du type de monomère(s) (co)polymérisé(s), le pH de la phase aqueuse peut être imposé. Dans le cas de conditions de polymérisation de  $\text{pH} > 8$ , on préfère utiliser les alcoxyamines (I) pour lesquelles R2 est un atome alcalin. L'alcoxyamine est alors introduite dans le milieu réactionnel via une solution aqueuse  
10 de concentration  $10^{-1} \text{ Mol.l}^{-1}$  de  $\text{pH} = 9$ . Dans le cas de conditions de polymérisation de  $\text{pH} < 6$ , on pourra préférer un alcoxyamine (I) dont R2 est un ion ammonium. Dans le cas où l'on désire maintenir un pH compris entre 6 et 7, on utilisera n'importe quelle alcoxyamine (I) ajoutant dans la phase aqueuse une quantité tampon, par exemple d'hydrogénocarbonate de calcium. De manière intéressante, les polymérisations se  
15 déroulant à pH faible ( $< 5$ ) sont en général plus rapides mais moins bien contrôlées que celles se déroulant à  $\text{pH} > 5$ .

La présente invention revendique aussi la possibilité de convertir les monomères résiduels de l'une des étapes décrites précédemment en utilisant un apport supplémentaire d'initiateur de radicaux libres de type peroxydique organique ou minéral  
20 ou de type azoïque.

Dans les exemples qui suivent, les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées :

- conversion de monomère en polymère : par mesure de l'extrait sec, rapporté à la masse de monomère engagée,

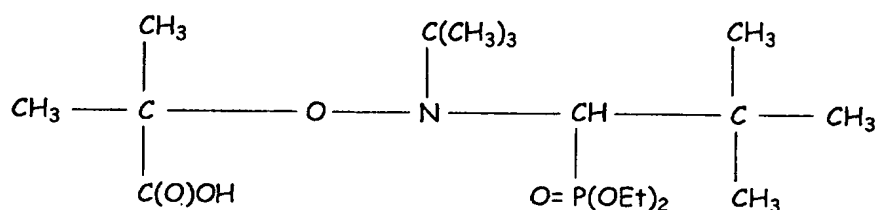
25 - diamètre moyen des particules : par diffusion de la lumière (appareil Malvern Zeta Sizer 4),

- masses moléculaires et polydispersité des polymères : par chromatographie d'exclusion stérique après lavage du polymère à l'eau pour le débarrasser des espèces hydrosolubles. Un chromatographe "Waters" a été utilisé, le tétrahydrofurane (THF)  
30 servant d'éluant. Le chromatographe était équipé de quatre colonnes de PL gel® 10  $\mu\text{m}$  (poly(styrène)divinylbenzène) de 100, 500, 1.000 et 10.000 Å, et d'un double détection

(réfractomètre, et UV à 254 nm). L'étalonnage a été réalisé avec des échantillons de polystyrène standards. Les polymères étaient injectés à 10 mg/ml pour un débit de 1 ml/min.

## 5 MANIERES DE REALISER L'INVENTION

### Exemple 1 Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxy]propionique



#### ➤ mode opératoire :

Dans un réacteur en verre de 2 l purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDETA-(500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante (20 °C), on introduit un mélange contenant 500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

On laisse réagir 90 min à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 l d'une solution aqueuse saturée en NH<sub>4</sub>Cl.

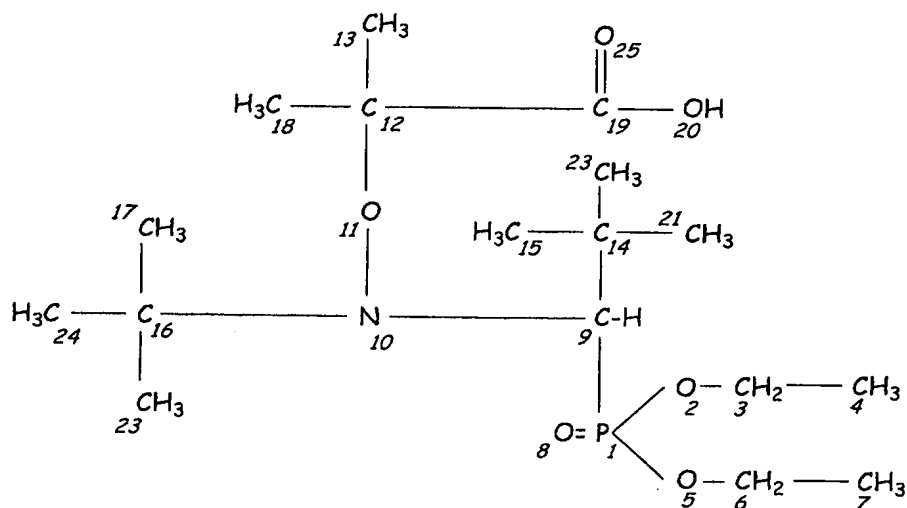
On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxy]propionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : 381,44 / g.mol<sup>-1</sup> (pour C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>6</sub>P)
- analyse élémentaire (formule brute : C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>6</sub>P) :  
 % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67

% trouvé : C=53,57, H=9,28, N=3,77

- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : 124°C / 125°C



5 • RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  27,7

• RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta$  1,15 (singulet, 9H sur carbones 15, 21 et 22),

$\delta$  1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),

$\delta$  1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),

10  $\delta$  1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),

$\delta$  1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),

$\delta$  3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),

$\delta$  3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbones 3 et 6)

$\delta$  11,8 (singulet  $\text{—OH}$ ).



- RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

N° atome de carbone	$\delta$
3 et 6	60,28 – 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

5  $k_d (120^\circ\text{C}) = 0,2 \text{ s}^{-1}$ .

A une suspension aqueuse de cette alcoxyamine, sont additionnés lentement à température ambiante et sous agitation magnétique, 1,7 équivalents d'une solution de soude caustique. L'agitation est maintenue 30 min à température ambiante, et

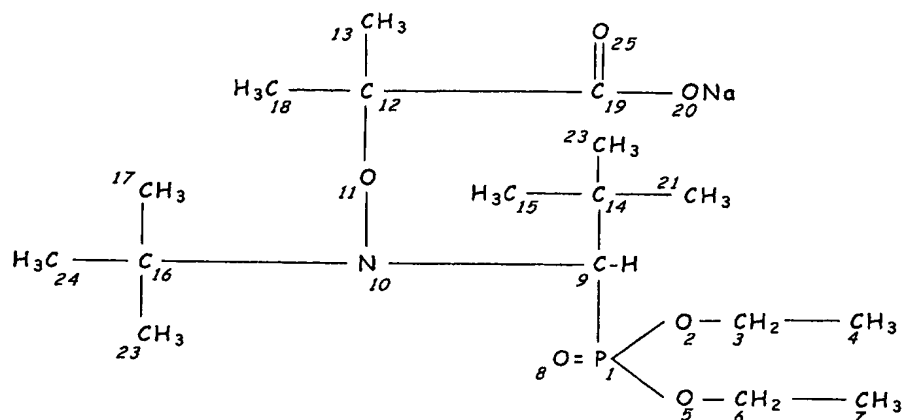
10 l'alcoxyamine (I) où  $\text{R}_2 = \text{Na}$  est utilisée tel quel dans les exemples suivants.

Analyse élémentaire (formule brute  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{PNa}$ )

Pourcentage calculé : C = 50,61 ; H = 8,74 ; N = 3,47

Pourcentage trouvé : C = 49,29 ; H = 8,97 ; N = 3,01

$k_d (120^\circ\text{C}) = 0,2 \text{ s}^{-1}$



• RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  28,05

• RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :

- 5  $\delta$  1,24-1,48 (massif, 24H sur carbones 4, 7, 15, 17, 21 et 24),  
 $\delta$  1,91 (singulet, 3H sur carbone 18),  
 $\delta$  2,07 (singulet, 3H sur carbone 13),  
 $\delta$  3,43 (doublet, 1H sur carbone 9),  
 $\delta$  4,15-4,6 (massif, 4H sur carbone 3 et 6)

10 • RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :

N° atome de carbone :	$\delta$
3,6	61,33-61,42
4,7	16,55-16,70
9	71,08
12	86,36
13/18	24-29,10
14	36,24
15,21 et 22	30,23
16	62,42
17,28 et 24	29,27
19	180,74

### Exemple 2 Mesure de la concentration micellaire critique (CMC) de l'alcoxyamine (I)

Dans l'optique de mieux caractériser le comportement tensioactif de l'alcoxyamine (I) où  $R_2 = \text{Na}$ , les cinétiques d'abaissement de la tension interfaciale de cette alcoxyamine dissoute dans l'eau ont été observées en fonction de sa concentration. Ont ainsi été évalués la valeur de sa concentration micellaire critique (cmc), du taux de recouvrement et de l'aire par molécule d'alcoxyamine adsorbée à l'interface.

L'interface contre laquelle nous avons choisi de travailler est l'air. Les mesures réalisées dans l'air pour l'alcoxyamine (I) où  $R_2 = \text{Na}$  sont comparées aux valeurs obtenues pour des tensioactifs classiques de type SDS (dodécylbenzènesulfonate de sodium)

Pour mesurer les tensions interfaciales, un tensiomètre à goutte commercialisé par ITC Concept a été utilisé. Le principe est le suivant. Une goutte est formée automatiquement à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuve remplie d'un autre liquide. La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme. L'image du profil de la goutte est projetée par un objectif télécentrique sur une caméra CCD, puis numérisée. Elle est ensuite traitée par le logiciel Windrop 1.1 pour déterminer la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte via l'équation de Laplace-Young. On peut ainsi suivre en fonction du temps les variations de la tension interfaciale  $\gamma_{30 \text{ min}}$  lors, par exemple, de l'adsorption d'un tensioactif à l'interface de deux liquides (cinétique d'abaissement de la tension interfaciale) et ainsi déterminer plusieurs de ses caractéristiques comme la concentration micellaire critique (CMC), le taux de recouvrement (G), l'aire par molécule de tensioactif à l'interface (a) etc.

Le tableau 1 regroupe les résultats des mesures contre l'air avec

- l'alcoxyamine (I)
- le SDS



Tableau 1

Expt.	Interface	CMC (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{30 \text{ min}}$ (mN/m)
SDS	air	$6,3 \times 10^{-3}$	40,8
Alcoxyamine (I)	air	$6,5 \times 10^{-2}$	36,2

5 Cette mesure démontre bien que l'alcoxyamine peut participer à la stabilisation de l'émulsion puisqu'elle possède un caractère tensioactif prononcé.

Exemple 3 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) par la technique mini-émulsion.

D'une part, on prépare une solution organique en mélangeant :

- 10
- 85 g (soit 0,7 mol) d'acrylate de butyle,
  - 0,11 g de polystyrène de masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de 330.000,
  - 0,68 g (soit 3,0 mmol) d'hexadécane,

D'autre part, on prépare une solution aqueuse en mélangeant :

- 15
- 323 g d'eau,
  - 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390,
  - 0,32 g (soit 3,8 mmol) de NaHCO<sub>3</sub>,
  - 0,98 g (soit 2,6 mmol) d'alcoxyamine (I) neutralisée par un excès (1,7 équivalent) de soude caustique.

20 Ces deux solutions sont ensuite mélangées à l'aide d'une agitation magnétique pendant 10 min. Le mélange est ensuite soumis à une forte turbulence par une sonde ultra-son (Branson 450, puissance 7) pendant 10 min de façon à obtenir une émulsion dont la taille des gouttes est de l'ordre de 10 nm.

25 L'émulsion est ensuite introduite dans un réacteur de 500 mL équipé d'une double enveloppe, et dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 heures. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :



- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),

- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 2 ci-dessous présente l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 90 % en 8h de polymérisation.

Tableau 2

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1	21,7	10.300	16.200	1,6
1,5	38,3	17.000	22.500	1,3
2	51,9	20.400	26.200	1,3
2,5	61,1	22.600	28.800	1,3
4	76,4	28.900	35.400	1,2
8	89,7	36.100	49.300	1,4

#### 10 Caractéristiques latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

Cf Figure 1

#### Exemple 4 Polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) par la technique mini-émulsion

15 D'une part, on prépare une solution organique en mélangeant :

- 85 g (soit 0,8 mol) de styrène,
- 0,85 g de polystyrène de Mw de 330.000,
- 4,26 g (soit 19,0 mmol) d'hexadécane,

D'autre part, on prépare une solution aqueuse en mélangeant :

- 20
- 317 g d'eau,
  - 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390,
  - 0,32 g (soit 3,8 mmol) de  $\text{NaHCO}_3$ ,
  - 0,96 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) neutralisée par un excès (1,7 eq.) de soude caustique.



Ces deux solutions sont ensuite mélangées à l'aide d'une agitation magnétique pendant 10 min. Le mélange est ensuite soumis à une forte turbulence par une sonde ultra-son (Branson 450, puissance 7) pendant 10 min de façon à obtenir une émulsion dont la taille des gouttes est de l'ordre de 10 nm.

5 L'émulsion est ensuite introduite dans un réacteur de 500 mL équipé d'une double enveloppe, et dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 120 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits
- 10 secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 4 ci-dessous présente l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 50 % en 8h de polymérisation.

15

Tableau 4

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	12,9	13.800	17.100	1,24
4,25	21,7	19.700	24.100	1,22
5	28,5	23.400	28.600	1,22
6	35,5	26.700	33.500	1,25
8	50,3	34.200	44.100	1,29

Caractéristiques du latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation) :

Cf Figure 2

20 Exemple 5 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) par la technique émulsion

85 g (soit 0,66 mol) d'acrylate de butyle, 322 g d'eau, 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,33 g (soit 3,9 mmol) de NaHCO<sub>3</sub>, et 0,96 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude caustique sont

25 introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'une double enveloppe. La solution est

dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 7 heures.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 5 ci-dessous présente l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 65 % en 7h de polymérisation.

Tableau 5

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2	16,2	10.100	13.100	1,30
2,5	25,5	12.400	15.700	1,27
3	31,8	14.700	17.900	1,22
4	50,0	17.700	21.600	1,22
5	59,1	21.800	26.200	1,20
7	64,8	28.200	34.000	1,21

Le latex est stable plusieurs jours à température ambiante et le polymère est récupéré par coagulation à basse température (-10 °C)

Exemple 6 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition batch d'acrylate de butyle (ABu)

La synthèse se fait en 2 étapes :

- 1<sup>ère</sup> étape : préparation d'une semence à faible taux de solides (environ 1 % en poids)

3 g (soit 0,02 mol) d'acrylate de butyle, 409 g d'eau, 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,43 g (soit 5,1 mmol) de NaHCO<sub>3</sub>, et 0,95 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude caustique sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'une double enveloppe. La solution est

dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

➤ 2<sup>ème</sup> étape : addition séquencée de l'ABu en émulsion

30 g (soit 0,23 mol) d'acrylate de butyle sont additionnés à la semence précédente. Après dégazage à l'azote, le milieu réactionnel est porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 6 et la Figure 3 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 94 % en 8h de polymérisation.

Tableau 6

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	20,8	10.210	14.280	1,40
3	45,9	19.010	24.820	1,31
4,5	78,3	30.290	43.250	1,43
6	91,5	37.670	64.430	1,71
8	94,8	40.370	68.430	1,70

+ Caractéristiques latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)  
Cf Figure 3

Exemple 7 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition continue d'acrylate de butyle

La préparation de la semence d'acrylate de butyle à faible taux de solides (environ 1 % en masse) est similaire à celle décrite dans l'exemple 6. Néanmoins, la régulation



thermique à 112 °C n'est maintenue qu'une heure avant de démarrer l'addition des 30 g (soit 0,23 mol) d'acrylate de butyle en continu sur une durée de 3 h à 112 °C. Cette température est alors maintenue par régulation thermique pendant 8 heures.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- 5        - déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 7 et les courbes de la Figure 4 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de  
10 la conversion. On constate que la conversion atteint 95 % en 8h de polymérisation.

Tableau 7

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	7,4	3.101	5.830	1,9
4,3	21,7	8.552	12.400	1,5
5	68,4	23.210	30.110	1,3
6	83,1	32.560	43.310	1,3
8	94,8	38.530	57.370	1,5

#### 15 Caractérisation du latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation) :

Cf Figure 4

#### 20 Exemple 8 Polymérisation radicalaire contrôlée du styrène par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition batch de styrène

La synthèse se fait en 2 étapes :

- 1<sup>ère</sup> étape : préparation d'une semence d'acrylate de butyle à faible taux de solides (environ 1% en masse)

0,7 g (soit 0,005 mol) d'acrylate de butyle, 90 g d'eau, 1,18 g (soit 1,4 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,09 g (soit 1,1 mmol) de  $\text{NaHCO}_3$ , et 0,21 g (soit 0,55 mmol) d'alcoxyamine (I) neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude caustique sont introduits dans un réacteur de 250 ml équipé d'une double enveloppe. La solution est  
 5 dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

➤ 2<sup>ème</sup> étape : addition batch du styrène

18 g (soit 0,17 mol) de styrène sont additionnés à la semence précédente. Après  
 10 dégazage à l'azote, le milieu réactionnel est porté à 120 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

15 Le tableau 8 et le cliché de la Figure 5 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 87 % en 8h de polymérisation.

Tableau 8

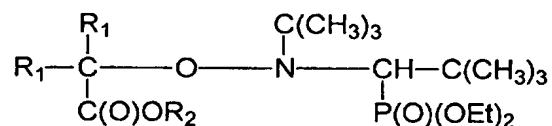
Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	25,8	12.600	16.400	1,30
3	53,6	22.200	28.600	1,29
4,5	69,9	30.520	38.820	1,27
6,3	84,9	36.500	47.200	1,29
8	87,0	39.240	51.510	1,31

20 Caractérisation du latex par microscopie électronique à transmission

Cf Figure 5

Revendications

1. Procédé de polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en mini-émulsion, micro-émulsion ou émulsion, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'au moins une alcoxyamine hydrosoluble, de préférence de formule (I)



(I)

dans laquelle \* R<sub>1</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,

\* R<sub>2</sub> représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>, NHBu<sub>3</sub><sup>+</sup>).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoxyamine hydrosoluble est introduite dans le milieu de polymérisation à raison de 0,01 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 %, en masse par rapport à la masse de monomère(s).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ou les monomères polymérisables par voie radicalaire sont choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, et notamment parmi les monomères vinyларomatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'α-méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de

(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' $\alpha$ -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes

tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les  
5 acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou  
10 le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de  
15 lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les  
20 méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le  
25 méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le  
30 méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure

d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, tels que l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, les monomères vinyldéniques, tels que le fluorure de vinyldène ;seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on mélange sous agitation, à cisaillement plus ou moins élevé, une phase aqueuse comprenant :

- de l'eau,
- au moins une alcoxyamine hydrosoluble telle que définie précédemment,
- éventuellement un agent émulsifiant, anionique, cationique ou non ionique, amphotère ou quaternaire ou fluoré,

et une phase organique comprenant :

- le(s) monomère(s) polymérisable(s),
- un éventuel solvant organique,
- un éventuel co-solvant, notamment dans le cas d'une mini-émulsion, qui présente une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à  $1.10^{-6}$  g/litre et est liquide à la température de polymérisation, à une température de préférence comprise entre 10 et 130 °C et à une pression suffisante pour éviter l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion,
- et éventuellement un initiateur de radicaux libres de type peroxydique organique ou minéral ou de type azoïque.

5. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce que dans une première étape on prépare un premier bloc à partir d'un ou plusieurs monomères selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, puis on introduit un second monomère ou un mélange de monomères –différent du

monomère ou du mélange de monomères ayant servi à la réalisation du 1<sup>er</sup> bloc - destiné à la réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption, suivi éventuellement de l'introduction d'un monomère ou un mélange de monomères -différents du monomère ou du mélange de monomères ayant  
5 servi à la réalisation du 2<sup>ème</sup> bloc, etc.. , étant entendu, que suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs seront adaptées.

6. Particule de polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère susceptible d'être obtenu selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 5.

7. Particule selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polymère est  
10 un polymère à blocs.

8. Particule selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère est l'un des suivants:

- polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polystyrènesulfonate,
- 15 polystyrène-b-polyacrylamide,
- polystyrène-b-polyméthacrylamide,
- polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de butyle,
- polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 20 polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polyacétate de vinyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
- 25 polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,
- polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,
- polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
- 30 polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène,
- polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de méthyle,

polyacrylate de perfluorooctyle-b-polystyrène,  
polyacrylate de perfluorooctyle-b-acrylate de behenyle,  
polyacrylate de perfluorooctyle-b-méthacrylate de stéaryle,  
polyacrylate de n-octyle-b-méthacrylate de méthyle,  
5 polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de butyle-b-polyméthacrylate de  
méthyle,  
polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de méthoxyéthyl-b-polyacrylate de  
méthyle,  
polyacide (méth)acrylique-b-polyacrylate de butyle-b-polyacide(méth)acrylique.

10 9. Ensemble de particules selon la revendication 6 à 8, caractérisé en ce que  
le diamètre moyen desdites particules est inférieur ou égal à 2  $\mu\text{m}$ , de préférence  
compris entre 20 et 1.000 nm.

10. Latex comprenant un ensemble de particules tel que défini à la  
revendication 9.



Figure 1

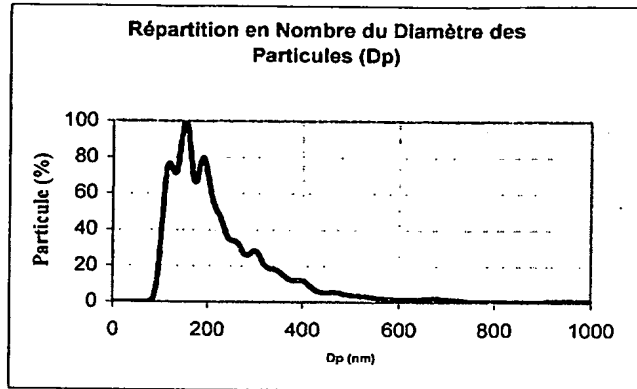
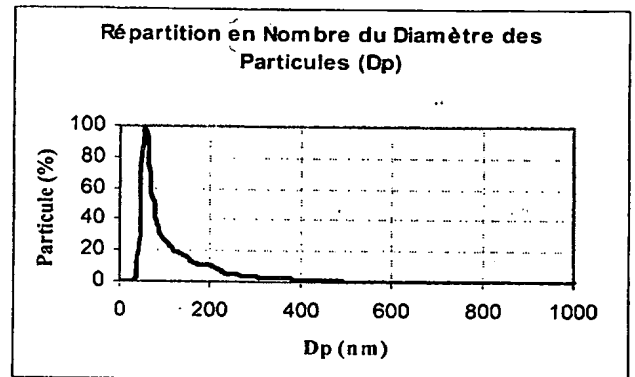


Figure 2



5

Figure 3

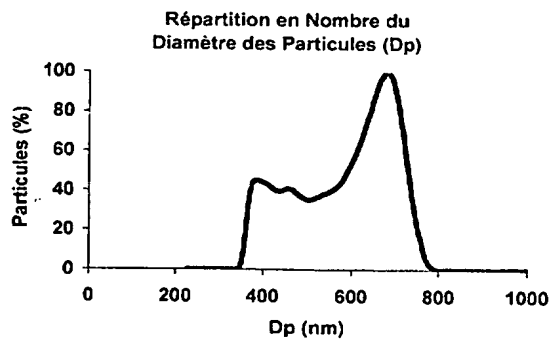


Figure 4

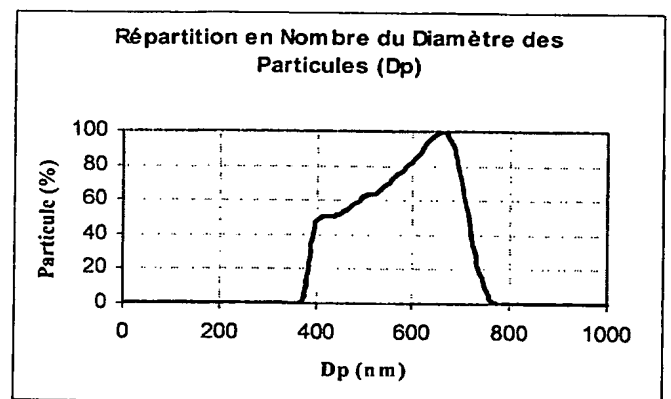
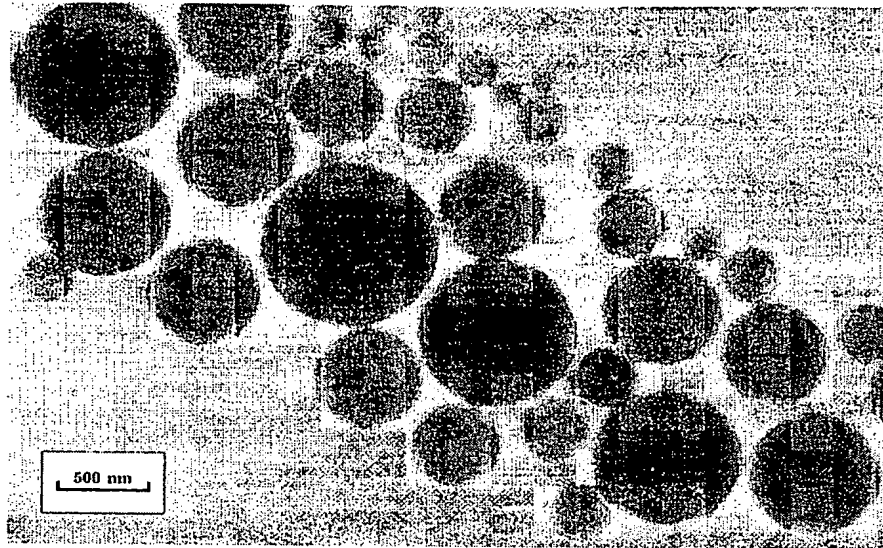


Figure 5



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 2009 - CT/AC
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		04 644 10
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE EN EMULSION METTANT EN OEUVRE DES ALCOXYAMINES HYDROSOLUBLES		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	CHARLEUX
	<b>Prénoms</b>	Bernadette
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	13, rue du Lieutenant HEITZ
	<b>Code postal et ville</b>	94 13 010 VINCENNES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	GUERRET
	<b>Prénoms</b>	Olivier
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	6, route du lac
	<b>Code postal et ville</b>	16 14 13 10 MAZEROLLES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	MAGNET
	<b>Prénoms</b>	Stéphanie
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Maison Cabet
	<b>Code postal et ville</b>	16 14 13 17 MORLANNE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Claude TREUIL Mandataire Européen 06 février 2004		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 2009 - CT/AC
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		04 01150
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE POLYMERISATION RADICALEIRE EN EMULSION METTANT EN OEUVRE DES ALCOXYAMINES HYDROSOLUBLES		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	NICOLAS
	Prénoms	Julien
Adresse	Rue	38, rue Médéric
	Code postal et ville	9 2 2 5 0 LA GARENNE COLOMBES
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Claude TREUIL Mandataire Européen 06 février 2004		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.